Dr Markus Büchler, David Joos Członkowie Szwajcarskiego Towarzystwa Ochrony Antykorozyjnej SGK¹

Prędkość korozji przemiennoprądowej

Wielkości znaczące i ich wpływ na trwałość rurociągów chronionych katodowo²

Przedstawiony model obliczeniowy odwzorowuje przebieg procesów korozji przemienno prądowej. Okazało się, że głębokość wżeru korozyjnego ma istotny wpływ na prędkość korozji. Na podstawie tych rozważań należy stwierdzić, że korozja przemiennoprądowa początkowo przebiega z prędkością przekraczającą 1mm/rok, ale w miarę pogłębiania ubytku ustaje. Przedyskutowano wielkości znaczące i przedstawiono nowy sposób oceny zagrożenia korozyjnego.

W ramach projektów badawczych DVGW³ nr G 2/01/10 i G 2/01/08 "Badania korozji przemiennoprądowej w terenie" udało się potwierdzić wartości graniczne gęstości prądu korozji przemiennoprądowej określone w badaniach laboratoryjnych [1, 2]. Opracowane na podstawie tych projektów zasady i zalecenia, wprowadzone do norm AfK11⁴, EN15280 oraz ISO 18086, dziś stanowią podstawę oceny zagrożenia korozją przemiennoprądową.

Obecnie problem polega na tym, że w ochronie przed korozją przemiennoprądową nie można bez zastrzeżeń stosować ani wymaganych granicznych gęstości prądu ani granicznych wartości potencjału. Wartości te trudno utrzymać, zwłaszcza przy zbyt wysokich napięciach przemiennych, dużym zapotrzebowaniu prądu ochrony, znacznej rezystywności gruntu lub przy oddziaływaniu prądu stałego. Wynika to stąd, że wymagane potencjały załączeniowe są mało ujemne, co ogranicza możliwość wyboru zakresu nastaw urządzenia polaryzującego. Można wprawdzie tą drogą wyeliminować zagrożenie korozją przemiennoprądową, lecz w pewnych okolicznościach zachodzi obawa, że kryteria ochrony EN 12954 nie zostaną spełnione. W ten sposób ochrona rurociągu przed korozją przemiennoprądową w gruncie rzeczy byłaby realizowana kosztem skuteczności ochrony katodowej.

 ¹ Dr Markus Büchler & David Joos (beide: SGK Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz).
 ² Die Wechselstromkorrosionsgeschwindigkeit: Relevante Einflussgrößen sowie deren Bedeutung für die Dauerhaftigkeit von kathodisch geschützten Rohrleitungen, energie | wasser-praxis 4/2016, s. 54-66.
 ³ DVGW – Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. [Niemiecki Związek Gazownictwa i Techniki Wodnej].

⁴ AfK – Arbeitsgemeinschaft DVGW/ VDE für Korrosionsfragen [Grupa robocza DVGW/ VDE do spraw korozji]; AfK11 – AfK-Empfehlung Nr. 11, Februar 2014, Ersatz für Ausgabe Februar 2012, *Beurteilung der Korrosionsgefährdung durch Wechselstrom bei kathodisch geschützten Stahlrohrleitungen und Schutzmaßnahmen*; textgleich mit DVGW-Arbeitsblatt GW28 [Zalecenia AfK nr 11, luty 2014, zastępuje wydanie luty 2012, Ocena zagrożenia korozyjnego przez prąd przemienny rurociągów stalowych chronionych katodowo i środki ochrony; tekst zgodny z arkuszem roboczym DVGW GW28].

W ramach projektu DVGW G 2/01/08 obserwowano na elektrodach symulujących prędkości korozji przekraczające 100mm/rok. Z tego powodu ochronie rurociągu przed korozją przemiennoprądową przypisuje się najwyższy priorytet. Jednak w czasie tych badań stało się jasne, że tak wysokie ubytki w dłuższym okresie czasu nigdy nie mogły wystąpić na rzeczywistym rurociągu, ponieważ dawno doprowadziłoby to do perforacji. Kwestia ta została już omówiona w odpowiednim komunikacie końcowym. Mimo wielu prób nie udało się jednak wtedy znaleźć wyjaśnienia tego tak zasadniczego dla eksploatacji zjawiska.

Dopiero nowe badania, w których wprowadzono numeryczny opis przebiegu procesów ochrony katodowej przed korozją, doprowadziły do końcowego wyjaśnienia obserwowanej rozbieżności między prędkością korozji elektrod symulujących, a prędkością korozji rurociągów [3]. Takie obliczenie modelowe prowadzi do dwóch istotnych wniosków końcowych:

- Korozji przemiennoprądowej w małych defektach nie da się uniknąć.
- Korozja przemiennoprądowa po osiągnięciu pewnej określonej głębokości wżeru zanika, jeżeli grubość ścianki jest dostatecznie duża.

Stąd wniosek, że na elektrodach symulujących o grubości rzędu jednego milimetra mierzy się rzeczywistą prędkość korozji w początkowej fazie procesu. Spowolnienia prędkości ubytku masy w miarę pogłębiania wżeru z powodu zbyt małej grubości elektrody w tym przypadku nie da się jednak zauważyć. To wyjaśnia, dlaczego prędkości korozji ekstrapolowane z danych elektrod symulujących są wyraźnie zbyt wysokie i nie można z nich korzystać przy ocenie trwałości rurociągów o grubszej ściance.

Ponieważ trudno zapobiec korozji przemiennoprądowej w małych defektach, na podstawie niniejszych rozważań nie da się doprowadzić do całkowitego jej zatrzymania. Zachodzi raczej pytanie, jaką można dopuścić największą głębokość ubytku korozyjnego. Jeżeli ta dopuszczalna głębokość będzie powiększona, to będzie możliwe prowadzenie ochrony katodowej przy bardziej ujemnych potencjałach, dzięki czemu osiągnie się lepszą skuteczność ochrony przed korozją i jednocześnie zapobiegnie perforacji rurociągu.

Powyższe założenie zostało w postaci modelu zweryfikowane w ramach trzeciego projektu badawczego DVGW [4]. W niniejszej publikacji przedstawia się zasadnicze wyniki badań.

Model

Od czasu wystąpienia w roku 1988 pierwszych uszkodzeń rurociągów chronionych katodowo [5, 6] spowodowanych korozją przemiennoprądową, samo zjawisko zostało szczegółowo zbadane. Wkrótce stwierdzono, że parametrem krytycznym jest gęstość prądu przemiennego [7-9] i jednocześnie ustalono, że na szybkość korozji istotny wpływ ma gęstość prądu stałego [10-13]. W wyniku tego podjęto różnorodne badania, które doprowadziły do lepszego rozumienia procesów biorących w tym udział [14-16]. Oparty na ich wynikach model wyjaśnia wszystkie obserwacje doświadczalne. Ponad to w

ramach rozszerzonych badań terenowych udało się potwierdzić w rzeczywistych warunkach eksploatacji rurociągu wartości graniczne uzyskane w badaniach laboratoryjnych dla oddziaływań krytycznych.

Z tych danych wynika, że szybkość korozji jest znikoma, kiedy średnia gęstość prądu przemiennego jest mniejsza od 30A/m² lub średnia gęstość prądu ochrony jest mniejsza od 1A/m². W zasadzie warunki te mogą być spełnione, kiedy średni potencjał załączeniowy jest bardziej dodatni niż -1.2V_{CSE}⁴, a średnie napięcie przemienne jest mniejsze od 15V. Dodatkowo potencjał *IR*_{free} musi być bardziej ujemny niż wymaga tego kryterium ochrony według EN 12954. Opierając się na wynikach uzyskanych według przyjętego modelu, jak również na danych doświadczalnych pokazano, że korozji przemiennoprądowej można uniknąć również przy wysokich gęstościach prądu ochrony. W oparciu o badania laboratoryjne ustalono, że to jest możliwe, kiedy gęstość prądu ochrony stanowi około trzeciej części gęstości prądu przemiennego. Dzięki badaniom laboratoryjnych i analizom modelowym przeprowadzonym w oparciu o przyjęty model możliwe jest dziś głębsze zrozumienie procesów towarzyszącym korozji przemiennoprądowej i uzasadnienie wymaganych wartości granicznych.

Wielkości znaczące

Model mechanizmu korozji przemiennoprądowej został już szczegółowo omówiony [16, 17] i nie ma potrzeby go powtarzać, lecz mimo to ujęto tu jego istotne aspekty.



Rys.1. Potencjał IR_{free} elektrod symulujących ER w funkcji gęstości prądu (prądy katodowe ze znakiem dodatnim). Czarne: korozja nie zachodzi przy J_{dc} = 1A/m², J_{ac} = 128A/m²(16.7Hz), Czerwone: korozja przy J_{dc} = 11A/m², J_{ac} = 309A/m²(16.7Hz). Źródło [24].

 $^{^4}$ V_{CSE} – pomiar w woltach w stosunku do siarczano miedziowej elektrody odniesienia; CSE – skrót od: Copper-Copper Sulfate Element – ang.

W odniesieniu do mechanizmu korozji przemiennoprądowej rurociągów chronionych katodowo należy brać pod uwagę następujące obserwacje doświadczalne, charakterystyczne dla korozji przemiennoprądowej [7]:

- Wartość pH przy powierzchni stali jest zawsze znacznie podwyższona.
- Tworzą się zwarte produkty korozji, składające się głównie z getytu i magnetytu.
- Produkty korozji tworzą się bezpośrednio na powierzchni stali i prowadzą do odspajania powłoki.
- Nie obserwuje się żadnych roztwarzalnych produktów korozji.

Wiadomo, że redukcja katodowa warstwy pasywnej tworzącej się na żelazie w środowisku alkalicznym prowadzi do utworzenia niskowartościowych tlenków lub wodorotlenków [18]. Wielu autorów ustaliło, że stopień utlenienia tej warstwy może ulec zmianie pod wpływem prądu elektrycznego [19 - 23]. Warstwa ta nabiera zasadniczego znaczenia w powiązaniu z korozją przemiennoprądową przy mało ujemnych potencjałach załączeniowych rzędu -1.2V_{CSE}, ponieważ w czasie jednej połówki sinusoidy prądu przemiennego ładunek elektryczny może w wyniku reakcji utleniania spowodować odpowiednią redukcję układu Fe(II)/Fe(III). Nawet bardzo duże gęstości prądu przemiennego mogą przy tym przenikać pasywną powierzchnię stali nie powodując znacznej polaryzacji anodowej, ani korozji. Krytyczne są duże gęstości prądu ochrony (powyżej 1A/m²), które powodują katodowe roztwarzanie warstwy pasywnej i w ten sposób inicjują proces korozyjny. Rys. 1 przedstawia ten efekt na podstawie danych Bettego [24] dla mierzonego z dużą częstości prądu.

Potencjał IR_{free}

Wykres na rys. 1 jest bardzo znaczący w odniesieniu do ochrony katodowej i związanych z nią kryteriów ochrony. Widać wyraźnie, że mimo bardzo podwyższonych gęstości prądu ochrony, potencjał *IR*_{free} przez pewien czas leży po stronie anodowej w stosunku do kryterium -0.85V_{CSE}. Udowodniono, że korozja wystąpi dopiero wtedy, gdy dojdzie do wzmocnionej polaryzacji katodowej przy wartościach bardziej ujemnych od -1.2V_{CSE}. Ten objaw można łatwo wytłumaczyć tworzeniem warstwy pasywnej, jej roztwarzaniem wskutek polaryzacji i przejściem do obszaru odporności [16]. Cechą istotną jest przy tym silna zależność od czasu potencjału *IR*_{free} w zakresie zmian około 0.4V, zależnie od znaku gęstości prądu. Z rys. 1 wyraźnie widać, że te zmiany można uchwycić przy wysokiej częstości próbkowania, co najmniej 1kHz. Przy niewielkiej częstości próbkowania poniżej 10Hz stosowanej w ochronie katodowej, zmiany potencjału *IR*_{free} są niezauważalne. Zachodzi teraz pytanie, jakie fizyczne znaczenie mają te różne wartości potencjału *IR*_{free} na rys. 1. W tych ramach nie da się szerzej omówić mających w tym udział procesów, lecz trzeba wskazać najważniejsze wnioski jakościowe.

Z rys. 1 wynika wyraźnie, że nie da się określić jednego konkretnego potencjału *IR*_{free}. Można jednak spośród wszystkich wartości utworzyć jedną wartość średnią w czasie, która w pierwszym przybliżeniu odpowiada klasycznie 'wolno' (około 100ms po przerwaniu prądu ochrony) mierzonemu potencjałowi IR_{free} . Wartość tę oznaczono dalej jako E_{IRfree} . Ponadto na rys. 1 można wyznaczyć najbardziej ujemną wartość potencjału, oznaczona dalej jako E_{p} . Kiedy napięcie przemienne nie występuje, obowiązuje równanie (1):

$$E_{\rm IRfree} = E_{\rm p} \tag{1}$$

Gdy nakłada się napięcie przemienne, to stosuje się równanie (2), w którym ΔE_F przedstawia tzw. poprawkę Faradaya:

$$E_{\rm IRfree} = E_{\rm p} + \Delta E_{\rm F} \tag{2}$$

W powyższej zależności zawarte jest duże uproszczenie ze względu na pominięcie czynników zależnych od czasu, jednak pozwala ona fizycznie wyjaśnić zauważone empirycznie różnice, które są skutkiem prostowania prądu przemiennego. Wartość i znak poprawki Faradaya zależą od stosunku nachylenia linii Tafela dla reakcji anodowej i katodowej. Układy pasywne charakteryzuje znak dodatni $\Delta E_{\rm F}$. Zjawisko to w początkach elektrotechniki wykorzystywano w prostownikach elektrolitycznych.

Model

Gęstość prądu ochrony J_{dc} wpływającego do rury poprzez odsłoniętą w defekcie powłoki metaliczną powierzchnię A jest wynikiem różnicy potencjału załączeniowego (E_{ON}) i potencjału IR_{free} (E_{IRfree}) defektu zgodnie z równaniem (3) z uwzględnieniem rezystancji skrośnej R. Przy E_{ON} bardziej dodatnim niż -1.2V_{CSE} istotna dla korozji przemiennoprądowej gęstość prądu ochrony może dojść do zera [16]. Dlatego w wielu przypadkach również przy większych napięciach przemiennych można ograniczyć korozję przemiennoprądową przez kontrolę E_{ON} .

$$J_{\rm dc} = \frac{E_{\rm IRfree} - E_{\rm ON}}{R \cdot A} \tag{3}$$

Uwzględniając płynący przez defekt prąd przemienny otrzymuje się przesunięcie E_{IRfree} w kierunku dodatnim zgodnie z równaniem (2). Dla obliczenia J_{dc} ważna jest średnia wartość potencjału IR_{free} , składająca się z polaryzacji katodowej E_p (bez prądu przemiennego) oraz nałożonej poprawki Faradaya ΔE_F .

Analiza danych literaturowych [17, 29] w odniesieniu do gęstości prądu przemiennego i wynikającego stąd przesunięcia anodowego potencjału *IR*_{free}, umożliwia przy założeniu zależności liniowej opisanie poprawki Faradaya w postaci współczynnika *f* zgodnie z równaniem (4) [3].

$$\Delta E_{\rm F} = f \cdot \frac{U_{\rm ac}}{R \cdot A} \tag{4}$$

$$U_{\rm ac} = \frac{R \cdot A \cdot (J_{\rm dc} \cdot R \cdot A - E_{\rm p} + E_{\rm ON})}{f}$$
(5)

Z równań (3) i (4) zgodnie z równaniem (5) wynika związek między potencjałem załączeniowym i dopuszczalnym napięciem przemiennym w postaci funkcji krytycznej

wartości *J*_{dc} w przypadku ochrony katodowej przy mało ujemnym potencjale załączeniowym.

Uwzględniając dalej parametry termodynamiczne [30] i kinetyczne [23, 31] i wprowadzając matematyczny opis obniżenia rezystancji skrośnej przez wzrost wartości pH [17] na powierzchni stali wskutek ochrony katodowej, można lepiej opisać proces korozyjny zachodzący pod wpływem oddziaływania napięcia przemiennego [3].

Wnioski końcowe

Przedstawione rozważanie pozwala wyjaśnić znaczne różnice między rzeczywiście stwierdzanymi uszkodzeniami, a ubytkami korozyjnymi spodziewanymi na podstawie pomiarów na elektrodach symulujących. W zasadzie można w ten sposób ocenić zagrożenie korozją przemiennoprądową przy znajomości rezystywności gruntu, średniego napięcia przemiennego, średniego potencjału załączeniowego, wymiarów defektów i maksymalnej dopuszczalnej głębokości wżeru. Te wywody wskazują jednak wyraźnie, że tylko przy uwzględnieniu tych aspektów można wyznaczyć krytyczną wartość dopuszczalnego napięcia przemiennego. Następujące wnioski końcowe są istotne dla eksploatacji ochrony katodowej przy mało ujemnych potencjałach załączeniowych:

• W małych defektach na ogół nie można uniknąć korozji przemiennoprądowej.

• Należy się spodziewać, że korozja przemiennoprądowa zanika po osiągnięciu przez wżer pewnej określonej głębokości.

• W małych defektach można się spodziewać mniejszej niż w dużych defektach maksymalnej głębokości wżeru.

Te ustalenia zgadzają się w pełni z doświadczeniem eksploatacyjnym i wyjaśniają, dlaczego za krytyczną uważa się powierzchnię defektu rzędu 1cm². Dla potrzeb eksploatacji zasadnicze znaczenie ma teraz nadanie tym spostrzeżeniom postaci obliczeniowej.

Weryfikacja aspektów elektrycznych

Aby w sposób wiarygodny ocenić oddziaływania korozyjne, w szczególności zaś maksymalną spodziewaną głębokość wżeru korozyjnego, pogłębionej analizie poddano parametry równania (5). Każdy z nich został dalej omówiony.

Podstawy obliczeniowe

Obliczając potencjał polaryzacji E_p założono warunki anaerobowe [niedostateczne napowietrzenie] i gęstość prądu powyżej 1A/m², zgodnie z równaniem (6) dla kontroli aktywacyjnej wydzielania wodoru. Równanie jest tak sformułowane, że prądy katodowe mają znak dodatni, gdy E_p jest bardziej ujemne od E_0 .

$$J_{\rm dc} = J_0 \cdot e^{\frac{-(E_{\rm p} - E_0)}{K_{\rm k}}}$$
(6)

 E_0 (V_{CSE}) zgodnie zrównaniem (7) oblicza się jako

$E_0 = -0.32 - 0.0591 \cdot pH$

Na podstawie równań (6) i (7) przy znanej wartości p
H można obliczyć E_p dla każdej wartości J_{dc} .

Redukcja wody prowadzi do wzrostu stężenia OH na powierzchni stali. Zależność wartości pH od J_{dc} została zbadana przez [32] jak również przez [17]. Na podstawie tych obserwacji jest jasne, że w warunkach ograniczonego ubytku materiału, to jest przy kontroli dyfuzyjnej i migracyjnej w glebie i w piasku wartość pH może być zgodnie z równaniem (8) opisana jako funkcja J_{dc} .

$pH = pH_0 + p \cdot \log (J_{\rm dc})$

(8)

Rezystancja rozpływu *R* defektu jest dla ochrony katodowej wielkością zasadniczą. Z równania (8) wynika jasno, że stężenie jonów OH bezpośrednio na powierzchni stali pod wpływem ochrony katodowej silnie wzrasta. Rośnie przy tym stężenie jonów w gruncie, co prowadzi do miejscowego obniżenia rezystywności gruntu w bezpośrednim pobliżu defektu. Z wartości pH można od razu wyliczyć stężenie jonów OH. Jony OH na skutek różnicy stężenia oraz obecności pola elektrycznego w gruncie, wskutek dyfuzji (transport materiału wskutek różnicy stężeń) i migracji (transport jonów wskutek działania pola elektrycznego) przemieszczają się do otaczającego gruntu. Zwiększenie prądu ochrony spowoduje w ten sposób zgodnie z równaniem (6) nie tylko wzrost wartości pH na powierzchni stali, lecz również przyspieszenie migracji. To zjawisko uznano za główną przyczynę ograniczonego wzrostu wartości pH na powierzchni stali [17] nawet przy bardzo dużych gęstościach prądu ochrony. Rezystancję rozpływu *R*_H elektrody (katody) półkulistej przy poniższych założeniach można określić na podstawie prostego rozważania geometrii:

- Rezystywność gruntu jest jednorodna.
- Prąd płynie wyłącznie w postaci jonów OH, ponieważ są one najbardziej ruchliwe.
- Przewodnictwo rozpuszczonych jonów można dodać do przewodnictwa jonów OH, co w przypadku roztworów rozcieńczonych jest przybliżeniem prawidłowym.
- Transport masy odbywa się na skutek migracji, udział dyfuzji pomija się.
- Przepływ prądu ma miejsce w polu o kształcie półkulistym.

Zmianę rezystywności gruntu można dalej traktować jako równoległy układ dwóch rezystancji. W ten sposób na rezystywność gruntu ρ_x w półkuli w odległości *x* od powierzchni stali zgodnie z równaniem (9) składa się udział rezystywności ρ jonów rozpuszczonych w gruncie i udział rozpuszczonego wodorotlenku ρ_{pHx} . Z przytoczonych założeń wynika, że utworzone na półkulistej powierzchni stali jony OH w trakcie transportu do otaczającej ziemi, w miarę rosnącej odległości *x* wskutek wzrostu objętości ulegają rozcieńczeniu zgodnie z równaniem (9).

$$\rho_{\rm x} = \left(\rho_{\rm pHx}^{-1} + \rho^{-1}\right)^{-1} = \left\{ \left[\frac{(d+2x)^2 \cdot \rho_{\rm pH}}{d^2} \right]^{-1} + \rho^{-1} \right\}^{-1}$$
(9)

Rezystywność ρ_{pH} nasyconego roztworem NaOH gruntu na powierzchni stali przy *x* =0 zgodnie z równaniem (10) otrzymuje się na podstawie wartości pH na powierzchni stali, współczynnika ρ_0 i współczynników a i b.

$$\rho_{\rm pH} = \rho_0 \cdot \mathrm{e}^{(a-b\cdot\mathrm{pH})} \tag{10}$$

Całkując od rezystancji na powierzchni stali do elektrody w odległości a_e można bezpośrednio z równania (11) obliczyć $R_{\rm H}$:

$$R_{\rm H} = \int_0^{a_{\rm e}} 2 \cdot \frac{\rho_{\rm x}}{(d+2x)^2 \cdot \pi} \, \mathrm{d}x = \int_0^{a_{\rm e}} 2 \frac{\left\{ \left[\frac{(d+2x)^2 \cdot \rho_{\rm pH}}{d^2} \right]^{-1} + \rho^{-1} \right\}^{-1}}{(d+2x)^2 \cdot \pi} \, \mathrm{d}x =$$

$$=\frac{\rho_{\rm pH}\cdot\left\{\arctan\left[\sqrt{\frac{\rho_{\rm pH}}{\rho}}\cdot\left(\frac{1+2a_{\rm e}}{d}\right)\right]-\arctan\left[\sqrt{\frac{\rho_{\rm pH}}{\rho}}\right]\right\}}{d\cdot\pi\cdot\sqrt{\frac{\rho_{\rm pH}}{\rho}}}$$
(11)

Całkę oblicza się od 0 do a_e dla średnicy d defektu półkulistego oraz rezystywności gruntu ρ i ρ_{pH} . Jako a_e przyjmuje się zwykle ziemię odniesienia w odległości 30m.

Rezystancję rozpływu R defektu kołowego o średnicy d oblicza się z uwzględnieniem rezystancji korygującej R_k na podstawie rezystancji rozpływu półkuli o średnicy d, zgodnie z równaniem (12):

$$R = R_{\rm H} + R_{\rm k} = R_{\rm H} + \frac{4 \cdot l_{\rm k} \cdot d \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\rm pH}} + \frac{1}{\rho}\right)^{-1}}{d^2 \cdot \pi}$$
(12)

Sposób postępowania przy obliczaniu rezystancji rozpływu *R* dla wyjaśnienia schematycznie pokazano na rys. 2.



Rys. 2. Schematyczny układ obliczenia rezystancji rozpływu R defektu o średnicy d. Źródło [4]

Wartość pH na powierzchni stali oblicza się na podstawie równania (8). Geometryczne rozcieńczenie jonów OH i ich wpływ na rezystancję rozpływu oblicza się zgodnie z równaniem (11) zakładając półkulisty kształt elektrody (katody). Tak więc w przypadku kolistego defektu płaskiego pomija się udział rezystancji elektrolitu w czerwonej półkuli. Zgodnie z równaniem (12) udział rezystancji czerwonej półkuli uwzględnia się zakładając, że wartość pH gruntu wewnątrz czerwonej półkuli jest taka sama jak na powierzchni stali. Jej rezystancja zostanie wyznaczona dla walca o średnicy defektu *d*. Wysokość tego walca odpowiada średnicy *d*, pomnożonej przez współczynnik korygujący l_k , w celu optymalizacji otrzymanych doświadczalnie danych laboratoryjnych. Ten sztuczny manewr rachunkowo sugeruje jednorodny rozpływ prądu na powierzchni defektu. Wprawdzie nie zostało to udowodnione, ale określając w EN15280 i ISO 18086 wartości graniczne przyjęto, że mierzony prąd dzieli się przez powierzchnię defektu. Przy obliczaniu rezystancji rozpływu pomija się produkty korozji i pęcherze wodorowe. Podobnie pomija się dodatkową objętość elektrolitu utworzoną w procesie korozji. Ponad to we wszystkich obliczeniach przyjęto grubość zerową odstających brzegów powłok. Wszystkie te założenia prezentują najbardziej niekorzystną sytuację.

Wyznaczenie parametrów obliczeniowych

Omówione zasady obliczeniowe świadczą wyraźnie, że dla wyznaczenia warunków krytycznych korozji przemiennoprądowej niezbędnych jest wiele parametrów. Tu przedstawiono tylko przeprowadzone pomiary rezystancji rozpływu. Więcej informacji zawiera sprawozdanie końcowe z wykonania pracy badawczej [4]. Tablica 1 zawiera zestawienie uzyskanych w niej parametrów obliczeniowych, zoptymalizowanych w kolejnych przybliżeniach ze względu na znaczną liczbę parametrów i funkcji półlogarytmicznych.

Parametr	Wartość		
$J_0 [{\rm A}/{\rm m}^2]$	0.18		
K _k [V/dek]	0.126		
K _a [V/dek]	0.0815		
<i>р</i> H ₀ [-]	12.4		
p [-]	0.5		
ρ [Ωm]	1		
a [-]	12.581		
b [-]	0.94994		
<i>l</i> _k [-]	0.8		
q [-]	0.4		
f [mV·m ² /A]	0.4		

Tablica	1 700	tumalia		nanamata	obliggo	niouro
i ubiicu	1. Z0p	uymunz	owune	рагатену	ODIICZE	niowe

Wyniki pomiarów rezystancji rozpływu $R_{\rm H}$ półkul przedstawiono na rys. 3. Dodatkowo pokazano wartości obliczone za pomocą równań (10) i (11). Należy zwrócić uwagę, że wartości obliczone wypadają niżej, widać jednak zgodny charakter wartości zmierzonych i obliczonych. Na rys. 4 przedstawiono wartości rezystancji rozpływu Rkrążków stalowych zmierzone i obliczone za pomocą równań (10) i (11) oraz równania (12) przy współczynniku korygującym $l_{\rm k}$ = 0.8. Przy użyciu parametrów tablicy 1 wartości te dla wszystkich rezystywności gruntu, przynajmniej dla gęstości prądu około 1 A/m^2 , będą niedoszacowane. Ogólnie biorąc stwierdzono, że możliwe jest obliczenie rezystancji rozpływu jako funkcji gęstości prądu i rezystywności gruntu. Na tej podstawie można przedstawić rachunkowo zasadnicze zależności pH, rezystywności gruntu i transportu materii. Poprawkę Faradaya opisuje równanie (4). Współczynnik f stanowi główną wielkość sterującą prostowaniem prądu przemiennego na powierzchni stali. W celu weryfikacji wcześniejszych przewidywań i wyznaczenia współczynników f i l_k przeprowadzono badania laboratoryjne w piasku kwarcowym nasyconym roztworem sztucznego gruntu przy różnych potencjałach załączeniowych i napięciach przemiennych według [17]. Użyto w tym celu elektrod symulujących ER o powierzchni 1cm². Na rys. 5 przedstawiono wyniki optymalizacji parametrów z tablicy 1.



Rys. 3. Zależność rezystancji skrośnej R_H półkuli od gęstości prądu i rezystywności otaczającego gruntu (33 do 900 Ω m).

i skrośnej R_H półkuli Rys. 4. Zależność rezystancji skrośnej R jednego wności otaczającego krążka stalowego od gęstości prądu i rezystywności otaczającego gruntu (25 do 750Ωm). Symbole otwarte odnoszą się do wartości obliczonych.

Źródło [4]

Rezultaty wskazują wyraźnie, że model obliczeniowy, a szczególnie równanie (5), jest w stanie opisać zachowanie defektów chronionych katodowo. Mimo dosyć grubych przybliżeń stwierdzono bardzo dobrą korelację danych obliczeniowych i pomiarowych.

Na kolejnym etapie te zasady obliczeniowe zastosowano w wynikach badań terenowych w projektach badawczych DVGW G2/01/10 i G2/01/08. Pomimo wyraźnie gorszej korelacji danych terenowych z obliczeniami, osiągnięto przynajmniej równie dobrą ocenę oczekiwanego przebiegu korozji. W szczególności przy użyciu parametrów z tablicy 1 ani razu nie zakwalifikowano błędnie stanu korozyjnego jako niekorozyjny [4]. Potwierdza to zasadniczą prawidłowość modelu i ważność równania (5).



Rys. 5. Porównanie gęstości prądu J zmierzonych laboratoryjnie z wartościami obliczonymi na podstawie potencjału załączeniowego, napięcia przemiennego, rezystywności gruntu i parametrów w tablicy 1. Oś odciętych J_{zmierzone} [A/m²], oś rzędnych J_{obliczone} [A/m²]. Źródło [4]

Wnioski końcowe

Mimo przyjęcia wielu założeń i znacznych uproszczeń przedstawiony model obliczeniowy może prawidłowo służyć do oceny korozji. Za pomocą parametrów obliczeniowych tablicy 1 zoptymalizowanych na podstawie danych laboratoryjnych, można zarówno w stosunku do badań laboratoryjnych jak i różnorodnych badań terenowych sformułować pozbawioną ryzyka ocenę zagrożenia korozyjnego. Istnieje przy tym możliwość zweryfikowania modelu w następnym etapie pod względem aspektów geometrycznych. Dzięki temu można dokonywać ocen w odniesieniu do maksymalnej oczekiwanej głębokości wżeru korozyjnego.

Weryfikacja aspektów geometrycznych

Z równania (5) wynika wprost, że korozji przemiennoprądowej w małych defektach na ogół nie można zapobiec, ponieważ dopuszczalne napięcie przemienne dąży do zera. I na odwrót, wynika stąd również, że powiększenie powierzchni ubytku wskutek procesu korozyjnego po osiągnięciu krytycznej głębokości musi ten proces korozyjny mocno spowolnić i zatrzymać. Po zweryfikowaniu parametrów elektrycznych modelu w następnym rozdziale omówiono aspekty wymiarowe.

Obliczenie powierzchni defektu

Z dyskusji tej wyraźnie wynika, że powiększenie powierzchni stali przez proces korozyjny ma zasadnicze znaczenie dla przebiegu korozji. W celu obliczenia powierzchni stali w defekcie jako funkcji głębokości wżeru korozyjnego *l*_{max} postępowano w sposób następujący. Przyjęto, że wżer przybiera kształt czaszy kulistej. Kształt ten określa równanie (13) jako iloraz *q*, w którym *d*_k oznacza średnicę wżeru. Na podstawie wykonanych badań laboratoryjnych i terenowych wyznaczono jako typową dla korozji przemiennoprądowej maksymalną wartość *q* = 0.4.

$$q = 2 \cdot \frac{l_{\max}}{d_k} \tag{13}$$

Obliczając głębokość wżeru należy rozpatrzeć trzy przypadki, przedstawione schematycznie na rys. 6. Powierzchnia *A* wżeru wskazuje początkowo powierzchnię czaszy kulistej, którą oblicza się na podstawie równania (14). Ten przypadek przedstawia rys. 6a. Średnica defektu w tym przypadku odpowiada średnicy wżeru.

$$A = \left(l_{\max}^2 + \frac{d^2}{4}\right) \cdot \pi \tag{14}$$

$$A = \left[l_{\max}^2 + \left(\frac{l_{\max}}{q} \right)^2 \right] \cdot \pi$$
(15)



Rys. 6. Warunki obliczenia wżeru korozyjnego w postaci czaszy kulistej na podstawie ilorazu q = 0.4. Źródło [4]

Zgodnie z przedstawieniem modelowym wżer ten rozszerza się najpierw w głąb. W tej początkowej fazie obliczone z równania (13) q jest mniejsze od 0.4. Kiedy tylko l_{max} tak wzrośnie, że spełnia równanie (13) – rys. 6b, wżer rozszerza się dalej pod powłoką. Miejsce korozji można opisać według rys. 6c, a jego powierzchnię obliczyć według (15).

Z zależności przedstawionej na rys. 6 wynika, że dla każdej dopuszczalnej maksymalnej głębokości wżeru l_{max} można z równania (16) obliczyć krytyczną średnicę d_{kryt} i odpowiednią krytyczną powierzchnię A_{kryt} defektu niekorodującego, przy której

dopuszczalne napięcia przemienne są najmniejsze. Wartość tę otrzymuje się ze środkowej części rys. 6. W tym przypadku, zanim postępująca korozja podpowłokowa doprowadzi do znaczniejszego powiększenia powierzchni, najmniejszy wzrost powierzchni metalu *A* doprowadzi do osiągnięcia maksymalnej głębokości wżeru.

$$A_{\rm kryt} = \frac{d_{\rm kryt}^2}{4} \cdot \pi = \left(\frac{l_{\rm max}}{q}\right)^2 \cdot \pi \tag{16}$$

Stosując parametry z tablicy 1, przy maksymalnej dopuszczalnej głębokości wżeru 2mm otrzymuje się krytyczną powierzchnię defektu rzędu 1cm². Poza tym przy maksymalnej głębokości wżeru równej 0 mm, krytyczna powierzchnia defektu powinna również dążyć do zera. Z tego wynika, że w małych defektach nie można na ogół korozji przemiennoprądowej wykluczyć, ponieważ dopuszczalne napięcie przemienne jest bliskie zeru. Jest interesujące, że powierzchnię 1cm² przyjęto jako krytyczną w korozji przemiennoprądowej na podstawie doświadczeń eksploatacyjnych. Wartość ta została wprowadzona do odpowiednich norm, a obecnie można ją uzasadnić za pomocą równania (16).

Optymalizacja parametrów w badaniach laboratoryjnych

Te rozważania wskazują, że iloraz *q* bezpośrednio wpływa na ocenę zagrożenia przez korozję przemiennoprądową. Określa on krytyczną powierzchnię defektu, która w danej sytuacji odpowiada maksymalnej głębokości wżeru. W badaniach modelowych przy pogłębianiu wżeru osiąga się ograniczenie prędkości korozji przez powiększenie powierzchni wżeru.



Rys. 7. Różne ukształtowanie powierzchni wżeru przy rosnącej głębokości wżeru Kolor szary – stal, kolor żółty – powłoka z defektem Źródło [4]

Aspekt ten przebadano. Przeprowadzono badania stalowych płytek pokrytych powłoką, w której wykonano sztuczne defekty (rys. 7a). Podobnie jak w przypadku rurociągu w powłoce izolacyjnej, w elektrodach tych wżery mogły rozszerzać się na bok i, co za tym idzie, powiększała się odsłonięta powierzchnia metalu. W doświadczeniu przeciwstawnym wykonano badania na prętach stalowych, w których proces korozyjny nie prowadził do powiększenia powierzchni metalu (rys. 7b). Badano przy tym wpływ powiększenia powierzchni wraz z pogłębieniem wżeru na szybkość korozji.

Do badań wżer korozyjnych zastosowano piaskowane płytki stalowe (20 x 20 cm), pokryte warstwą żywicy epoksydowej o grubości 1mm. Użyto ich jako powierzchni czołowych zbiornika z tworzywa sztucznego o długości 30cm. W warstwie żywicy wykonano defekty kołowe o średnicy 2, 4, 6 i 10mm. Zbiornik został napełniony piaskiem kwarcowym nasyconym sztucznym roztworem gruntowym zgodnie z [17]. Następnie płytki te poddawano oddziaływaniom różnych napięć przemiennych przy różnych potencjałach załączeniowych ochrony katodowej w ciągu co najmniej ośmiu miesięcy.



Rys. 8. Profil poziomy wżeru w defekcie o średnicy 2mm. Dodatkowo zaznaczono wycinek koła (kolor czerwony). Źródło [4]

Na podstawie wyników można wnioskować, że wżery korozyjne rzeczywiście powodują korozję podpowłokową. Zjawisko to, charakterystyczne dla korozji przemiennoprądowej, zauważono już w pierwszych wżerach stwierdzonych w Szwajcarii [7].

Na rys. 8 pokazano zmierzony w poziomie profil głębokościowy i wżer wynikowy o kształcie czaszy. Otrzymane wyniki wskazują zasadniczą zgodność zjawisk przedstawionych na rys. 6. Badania te dowodzą, że równanie (13) wyraża rzeczywisty obraz oczekiwanego kształtu korozji.

W celu zbadania wpływu braku możliwości powiększenia powierzchni użyto prętów stalowe o średnicy 2mm, które wprasowano w bryłę pleksiglasu i spolerowano ich powierzchnie czołowe. W przeciwieństwie do płytek stalowych pokrytych warstwą żywiczną, w elektrodach prętowych wżery nie mogły się rozszerzać w bok (rys. 7b). Elektrody poddano takiemu samemu oddziaływaniu elektrolitu i takim samym warunkom jak płytki. Co miesiąc badano głębokości wżerów przez wyjęcie próbek ze zbiornika badawczego i optyczny pomiar wżeru. Na rys. 9 pokazano przykład pomiaru. Wspólny dla wszystkich prób był znaczny wzrost prędkości korozji, o wartościach często przekraczających 10mm/rok, i zgodne z oczekiwaniem wysokie gęstości prądu. We wszystkich przypadkach tworzyły się czarne produkty korozji wypychane z otworu w pleksi przez coraz bardziej korodującą stal.



Rys. 9. Przebieg procesu korozji na stalowej elektrodzie prętowej o średnicy 2mm przy E_{ON}= -1.35V_{CSE} i U_{ac}=16V. Zdjęcia próbek z produktami korozji i z widocznym ubytkiem (linia czerwona) w różnym czasie. Źródło [4]

Wnioski końcowe

Pomiary wykazują wyraźny wzrost prędkości korozji elektrod prętowych w porównaniu z płytkami stalowymi pokrytymi powłoką. Już po upływie miesiąca od rozpoczęcia badań płytki stalowe o grubości kilku milimetrów wskutek dużego ubytku masy przekorodowały na wylot. Jedyna różnica w wykonanych badaniach wynikała z bocznego ograniczenia powierzchni korodującej. Badania zatem wskazują wyraźnie, że wzrost powierzchni z biegiem czasu prowadzi do drastycznego ograniczenia prędkości korozji. To spostrzeżenie weryfikuje przewidywania geometryczne modelu obliczeniowego pod kątem wpływu powierzchni korodującej na prędkość korozji. Pomiary potwierdzają założenia modelu geometrycznego w kwestii kształtu wżeru.

Badania potwierdzają ponad to model korozji przemiennoprądowej. Produkty korozji charakteryzują się porowatością rzędu 50 do 60 procent. Wewnątrz tych produktów korozji tworzą się po części znaczne pustki, przez które uchodzi wodór utworzony na powierzchni stali. Na podstawie analizy rentgenowskiej można wykazać, że produkty korozji składają się w 100 procentach z magnetytu. Okazuje się przy tym, że produkty korozji nie mają istotnego wpływu na rezystancję. Uzasadnia to ich pominięcie w modelu obliczeniowym.

Charakterystyczna budowa produktów korozji na rys. 9 pozwala wyciągnąć także daleko idące wnioski co do mechanizmu korozji przemiennoprądowej. Produkty korozji oddalają się od powierzchni metalu. Potwierdzają to również wyraźnie powstające wybrzuszenia powłoki i wydalanie produktów korozji. Te spostrzeżenia dają się wyjaśnić za pomocą postulowanej w [23] przemiany stałej materii warstwy pasywnej podczas katodowej połówki sinusoidy. Tak więc przy każdorazowym tworzeniu na nowo warstwy pasywnej dochodzi do wzrostu objętości. Warstwa rdzy wytwarzana podczas przemiany stałej materii jest wtedy w wyniku redukcji katodowej i rozpuszczania warstwy pasywnej usuwana na zewnątrz. Występujące przy tym siły są znaczne i prowadzą do odspojenia powłoki lub do wypchnięcia produktów korozji z elektrod prętowych. Gdyby proces korozji następował w wyniku powstawania rozpuszczalnych produktów korozji, należałoby zamiast zwartych produktów korozji oczekiwać wykwitów korozyjnych, które by się tworzyły wskutek wytrącania. Potwierdza to, że mechanizm korozji przemiennoprądowej nie jest, jak to już przedstawiono w [17], skutkiem powstawania roztwarzalnych związków żelaza przy bardzo wysokim pH na powierzchni stali.

Weryfikacja modelu na podstawie danych z eksploatacji

Przeprowadzone badania wskazują wyraźnie, że wzrost powierzchni wskutek procesu korozyjnego powoduje znaczne zmniejszenie prędkości korozji. Ograniczenia czasowe uniemożliwiły jednak udowodnienie, że po osiągnięciu krytycznej głębokości wżeru proces korozyjny zostanie całkowicie zatrzymany. Czas trwania próby i rozdzielczość pomiaru głębokości wżeru była podczas badań zbyt mała.



Rys. 10. Porównanie wartości rzeczywistych głębokości wżerów na rurociągu (MK) i na elektrodach (PB) powstałych w warunkach eksploatacyjnych ochrony katodowej, przy oddziaływaniu napięcia przemiennego, z maksymalnymi głębokościami obliczonymi na podstawie parametrów według tabeli 1. Oś odciętych l_{max} rzeczywiste [mm], oś rzędnych l_{max} obliczone [mm]. Źródło [4]

Uwzględniając dane z praktyki eksploatacyjnej można było sięgnąć do wyników uzyskanych w warunkach rzeczywistych w dłuższych okresach. Na podstawie tych danych porównano wymiary wżerów korozyjnych z założeniami modelu. Używając modelu obliczeniowego i parametrów w tablicy 1 otrzymano oczekiwane maksymalne głębokości wżerów. Wyniki przedstawia rys. 10. Widać, że w większości przypadków rzeczywiście obserwowana głębokość wżeru została oszacowana za wysoko. Istnieje jednak kilka wyjątków, które omówiono poniżej.

W przypadku wżeru 7.5mm na elektrodzie symulującej, głębokość wżeru została obliczeniowo wyraźnie oszacowana za nisko. Jest to elektroda prętowa. Podobnie jak podczas prób z elektrodami prętowymi na rys. 7, powierzchnia miejsca korozji w czasie wzrostu wżeru nie mogła się powiększyć. W tym przypadku zgodnie z oczekiwaniem wżer jest rachunkowo oszacowany za nisko.

Poza tym występuje szereg punktów odnoszących się do głębokości wżeru 2.5mm, gdzie obliczona głębokość jest mniejsza. W tych przypadkach chodzi o dolną granicę rozdzielczości magnetoindukcyjnego tłoka pomiarowego. Znaczy to, że wżery korozyjne – o ile w ogóle istnieją – mają głębokość rzeczywistą mniejszą niż 2.5mm.

Ponad istnieje seria punktów, w których zgodnie z obliczeniem nie spodziewano się wżer na rurociągu, ale w rzeczywistości stwierdzono wżery głębokości do 1mm. Miało to miejsce tam, gdzie przed odkrywką wykonano pomiary IFO. Wobec bardzo wysokiej w fazie początkowej prędkości korozji i w bardzo dla korozji przemiennoprądowej niekorzystnych warunkach podczas pomiarów IFO, wżery te mogły powstać w trakcie lokalizacji defektów. Jeżeli potencjał załączeniowy i napięcie przemienne nakładające się na siebie przez wiele tygodni trwające pomiary zostaną uwzględnione w obliczeniu, to również w tych przypadkach głębokość wżerów będzie przeszacowana.

Obliczenia wskazują, że spodziewane na podstawie modelu maksymalne głębokości wżerów nie zostały przekroczone. Dodatkowo podjęto ocenę dostępnych danych o rzeczywiście zaistniałych przypadkach perforacji z powodu korozji przemiennoprądowej. Dla wszystkich tych przypadków obliczono maksymalną oczekiwaną głębokość wżeru, która była większa niż grubość ścianki odpowiedniej rury. Wyniki potwierdzają, że za pomocą tego modelu można nie tylko określić bezpieczne warunki eksploatacyjne, lecz również wykryć sytuacje krytyczne związane z możliwością wystąpienia perforacji ścianki rurociągu.

Wnioski końcowe

Model opracowany na podstawie aktualnych poglądów na temat mechanizmu korozji przemiennoprądowej wyjaśnia rozbieżność między prędkościami korozji uzyskiwanymi na elektrodach symulujących i występującą w eksploatacji częstością uszkodzeń. Rozszerzanie odsłoniętej wskutek procesu korozyjnego powierzchni stali przy wzroście głębokości wżeru prowadzi do ograniczenia gęstości prądu, a przez to do zmniejszenia zagrożenia korozyjnego. Korozja przemiennoprądowa po osiągnięciu maksymalnej głębokości wżeru zgodnie z obliczeniami powinna się zatrzymać.

W omówionych badaniach poszczególne parametry obliczeniowe najpierw były wyznaczane podczas prób laboratoryjnych, a potem weryfikowane przy użyciu danych z pomiarów terenowych. Udowodniono zasadniczą prawidłowość modelu. Dowiedziono przy tym, że zmiana powierzchni stali wskutek procesu korozji ma zasadniczy wpływ na prędkość korozji. W każdym razie na podstawie pomiarów laboratoryjnych, a także danych eksploatacyjnych udowodniono, że prędkość korozji przemiennoprądowej przy wzroście głębokości wżeru znacznie maleje. Dowodu całkowitego zatrzymania korozji na podstawie badań przeprowadzonych w ograniczonym czasie nie da się uzyskać.

Wyniki potwierdzają jednak doświadczenia ostatnich 30 lat, że z eksploatacyjnego punktu widzenia krytyczne zagrożenie korozją przemiennoprądową może wystąpić tylko w określonych konfiguracjach. Wskazują one wyraźnie, że całkowite powstrzymanie korozji przemienno prądowej nie jest technicznie możliwe. Za pomocą posiadanych danych i przedstawionych tu głównych parametrów, można zidentyfikować sytuacje krytyczne i zaprojektować środki ochrony.

W porównaniu ze znaczeniem głębokości wżeru, prędkość korozji przemiennoprądowej można uważać za parametr nieistotny. Bardzo duże prędkości w początkowych fazach w miarę wzrostu głębokości wżeru zmniejszają się do wielkości nieznacznej. Z tego powodu nie można ekstrapolować oczekiwanej prędkości korozji na podstawie czasu ekspozycji i głębokości wżeru. Aby oszacować dopuszczalne oddziaływanie napięcia przemiennego należy koniecznie na podstawie niniejszych założeń przyjąć dopuszczalną z punktu widzenia eksploatacji głębokość wżeru. W związku z tym należy pamiętać, że zakładając krytyczną powierzchnię defektu 1cm² domyślnie przyjmuje się głębokość wżeru rzędu paru milimetrów. Stąd wynika, że również utrzymując zgodnie z EN15280 gęstości prądu mierzone na elektrodzie symulującej 1cm², w mniejszych defektach wystąpią wyższe gęstości prądu, a zatem pojawi się korozja przemiennoprądowa. Korozja ta w bardzo małych defektach nigdy nie okazała się w praktyce znacząca, ponieważ – zgodnie z przedstawionym modelem obliczeniowym – na głębokości paru milimetrów ustaje. Jak z tego wynika aktualne normy zawierają domniemanie maksymalnej dopuszczalnej głębokości wżeru.

Perspektywa

Weryfikacja modelu stawia teraz jako zadanie opis zagrożenia korozją przemiennoprądową z uwzględnieniem istotnych wielkości. Wprowadzając potencjały załączeniowe, napięcia przemienne i rezystywność gruntu z uwzględnieniem grubości ścianek i wyników badań uzyskanych za pomocą tłoków pomiarowych, można na podstawie wieloletnich doświadczeń lepiej zoptymalizować zasady obliczeniowe. Model obliczeniowy można pobrać <u>www.dvgw.de/gas/korrosionsschutz/</u>.

Podziękowania

Wykonanie tej pracy było możliwe tylko dzięki poparciu przez DVGW, ENBW Regional AG, Open Grid Europe GmbH, MERO Pipeline GmbH, MVV Energie AG, Westnetz GmbH, ONTRAS-VNG Gastransport GmbH, GASCADE Gastransport GmbH i Thyssenga GmbH. Specjalne podziękowanie należy się profesorowi dr H. P. Büchlerowi za rozwiązanie algebraiczne całki w równaniu (11).

Przekład: Marian Hanasz i Michał Jagiełło

Źródła

- M. Büchler, D. Joos, "Minimierung der Wechselstromkorrosionsgefährdung mit aktivem kathodischen Korrosionsschutz", DVGW energie I wasser-praxis, November 2013, 13 (2013).
- [2] M. Büchler, D. Joos, C.-H. Voûte, "Feldversuche zur Wechselstromkorrosion", DVGW energie | wasser-praxis, Juli/August 2010, 8 (2010).
- [3] M. Büchler, "Beurteilung der Wechselstromkorrosionsgefährdung von Rohrleitungen mit Probeblechen: Relevante Einflussgrössen für der Bewertung der ermittelten Korrosionsgeschwindigkeit", 3R International, 36 (2013).
- [4] M. Büchler, D. Joos, "Feldversuch Wechselstromkorrosion: Validierung des Berechnungsmodells". DVGW Bericht G2/01/10F (2015).
- [5] G. Heim, G. Peez, "Wechselstrombeeinflussung einer kathodisch geschützten Erdgashochdruckleitung", 3R International 27, 345 (1988).
- [6] B. Meier, "Kontrollarbeiten an der Erdgasleitung Rhonetal", GWA 69, 193 (1988).
- [7] D. Bindschedler, F. Stalder, "Wechselstrominduzierte Korrosionsangriffe auf eine Erdgasleitung", GWA 71, 307 (1991).
- [8] G. Heim, G. Peez, "Wechselstrombeeinflussung von erdverlegten kathodisch geschützten Erdgas-Hochdruckleitungen", gwf, 133 (1992).
- [9] D. Funk, W. Prinz, H. G. Schöneich, "Untersuchungen zur Wechselstromkorrosion an kathodisch geschützten Leitungen", 3R International 31 (1992).
- [10] B. Leutner, S. Losacker, G. Siegmund, "Neue Erkenntnisse zum Mechanismus der Wechselstromkorrosion", 3R International 37, 135 (1998).
- [11] L. V. Nielsen, B. Baumgarten, P. Cohn, "On-site measurements of AC induced corrosion: Effect of AC and DC parameters", in CEOCOR international Congress, CEO-COR, c/o C.I.B.E., Brussels, Belgium, (2004).
- [12] L. V. Nielsen, B. Baumgarten, P. Cohn, "Investigating AC and DC stray current corrosion", in CEOCOR international Congress, Editor. CEOCOR, c/o C.I.B.E., Brussels, Belgium, (2005).
- [13] M. Büchler, H.-G. Schöneich, F. Stalder, "Discussion of Criteria to Assess the Alternating Current Corrosion Risk of Cathodically Protected Pipelines", in: Joint technical meeting on pipeline research, p. Proceedings Volume Paper 26, PRCI, (2005).
- [14] M. Büchler, C.-H. Voûte, H.-G. Schöneich, "Die Auswirkung des kathodischen Schutzniveaus. Diskussion des Wechselstromkorrosionsmechanismus auf kathodisch geschützten Leitungen: Die Auswirkung des kathodischen Schutzniveaus", 3R International 47 6(2008).

- [15] M. Büchler, C.-H. Voûte, H.-G. Schöneich, "Kritische Einflussgrössen auf die Wechselstromkorrosion: Die Bedeutung der Fehlstellengeometrie", 3R International 48, 324 (2009).
- [16] M. Büchler, "Alternating current corrosion of cathodically protected pipelines: Discussion of the involved processes and their consequences on the critical interference values", Materials and Corrosion 63, 1181 (2012).
- [17] M. Büchler, H.-G. Schöneich, "Investigation of Alternating Current Corrosion of Cathodically Protected Pipelines: Development of a Detection Method, Mitigation Measures, and a Model for the Mechanism", Corrosion 65, 578 (2009).
- [18] K. E. Heusler, K. G. Weil, K. F. Bonhöffer, "Die Bedeutung des Flade-Potenzials für die Pasivität des Eisens in alkalischen Lösungen", Z.physik.Chem. Neue Folge, Bonhoeffer-Gedenkbd. 15, 149 (1958).
- [19] D. D. Macdonald, B. Roberts, "The Electrochemistry of Iron in 1M Lithium Hydroxide Solution at 22° and 200°", Electrochimica Acta. 23, 781 (1978).
- [20] D. D. Macdonald, B. Roberts, "The Cyclic Voltammetry of Carbon Steel in Concentrated Sodium Hydroxide Solution", Electrochimica Acta. 23, 781 (1977).
- [21] R. S. S. Guzmán, J. R. Vilche, A. J. Arvia, "The Potentiodynamic behaviour of Iron in Alkaline Solutions", Electrochimica Acta 24, 395 (1978).

- [22] J. Dünnwald, R. Lossy, A. Otto, in Passivity of metals and semiconductors M. Froment, Ed. (Elsevier, Amsterdam, 1983) pp. 107.
- [23] P. Schmuki et al., "Passivity of Iron in Alkaline Solutions Studied by In Situ XANES and a Laser Reflection Technique", J. Electrochem. Soc. 6, 2097 (1999).
- [24] U. Bette, "Ermittlung des Ausschaltpotenzials an ER-Coupons von wechselspannungsbeeinflussten Rohrleitungen", 3R International, 44 (2013).
- [25] I. Ibrahim et al., "On the mechanism of ac assisted corrosion of buried pipelines and its cp mitigation", in: IPC2008, p. 64380, ASME, (2008).
- [26] J. Sebor, L. Simek, "Über elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom", Zeitschrift für Elektrochemie 13, 113 (1908).
- [27] F. Fischer, "Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode, ein Beitrag zur Kenntnis der Ventil- oder Drosselzelle", Zeitschrift für Elektrochemie 46, 869 (1904).
- [28] Grätz, "Über ein Elektrochemisches Verfahren, um Wechselströme in Gleichströme zu verwanden", Zeitschrift für Elektrochemie 2, 67 (1897).
- [29] S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormollese, "AC interference effects on polarised steel", in CEOCOR 6th international Congress, CEOCOR, c/o C.I.B.E., Brussels, Belgium, (2003).
- [30] M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". (NACE, Houston, TX, 1974).
- [31] M. Büchler, P.Schmuki, H. Böhni, "Formation and Dissolution of the Passive Film on Iron studied by a Light Reflectance Technique", J. Electrochem. Soc. 144, 2307 (1997).
- [32] N. G. Thompson, T. J. Barlo, "Fundamental process of cathodically protecting steel pipelines", in: Gas Research Conference, Government Institute, Rockville, MD, USA, (1983).